ÜBER

HOMOLOGE DER HIPPURSÄURE

UND

ANALOG KONSTITUIERTE VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

EINGEREICHT

VON

H. MOELLER

AUS

HANNOVER.

GRÄFENHAINICHEN,

DRUCK VON C. H. SCHULZE & CO.

1890.

ÜBER

HOMOLOGE DER HIPPURSÄURE

UND

ANALOG KONSTITUIERTE VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

EINGEREICHT

VON

H. MOELLER

AUS

HANNOVER.

GRAFENHAINICHEN,

DRUCK VON C. H. SCHULZE & CO.

1890.

REF. PRIVATDOZENT Dr. TÖHL.

SEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN PROFESSOR D^R. JUL. POST

ZU HANNOVER

IN AUFRICHTIGSTER DANKBARKEIT

DER VERFASSER.

Über Homologe der Hippursäure und analog konstituierte Verbindungen.

Das grofse Interesse, welches die Entdeckung der Hippursäure im Pferdeharn durch Vauquelin und Fourcroy im Jahre 1799 und ihre spätere Charakterisierung als eine von der Benzoësäure verschiedene Verbindung durch Liebig wachgerufen hatte, veranlafste schon früh verschiedene Forscher, synthetische Darstellungsweisen dieser für den Stoffwechsel der Pflanzenfresser so sehr wichtigen Verbindung aufzusuchen. Die Möglichkeit der Ausführung einer solchen Synthese wurde noch vermehrt durch die von Ure[1]) 1846 gemachte Entdeckung, dafs der menschliche Harn nach Genufs von Benzoësäure Hippursäure enthielte, welche Angaben später von Garnod[2]) und Keller[3]) bestätigt wurden. Erweitert wurde die Thatsache Ure's durch Kraut,[4]) als er 1856 durch Einnehmen der para-Toluylsäure im Harn die entsprechende para-Tolursäure erzeugte. Einen noch interessanteren Gesichtspunkt erhielten diese physiologischen Versuche, als Schultzen und Naunyn[5]) 1867 durch Eingeben von Toluol im Organismus Hippursäure und durch gewöhnliches Xylol — die drei Isomeren waren damals noch nicht getrennt — Tolursäure erhielten. Die genannten Forscher konnten die gewonnene Tolursäure jedoch nicht näher charakterisieren, weil es ihnen nicht gelang, dieselbe zum Krystallisieren zu bringen. Da

---

[1]) L'Institut No. 399 und 401.
[2]) Phil. Mag. Bd. 20, 501.
[3]) Ann. 43, 108.
[4]) Ann. 98, 360.
[5]) Arch. Physiol. u. Anatom. 1867, 349.

die Vermutung nahe lag, dafs diese Ursache durch das unreine gemengte Xylol bedingt war, nahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Kraut die Versuche wieder auf.[1]) Es gelang mir ohne grofse Schwierigkeit, aus dem Harn eines Hundes, welchem meta-Xylol eingegeben war, die entsprechende meta-Tolursäure in krystallinischer Form abzuscheiden. Die Säure hatte genau dieselben Eigenschaften wie die zu gleicher Zeit aus meta-Toluylchlorid und alkalischer Glykokolllösung gewonnene meta-Tolursäure.

Die ersten synthetischen Darstellungsweisen der Hippursäure wurden 1853 von Dessaignes[2]) veröffentlicht, nachdem er vorher durch Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glykokoll mittels starker Säuren oder Alkalien die alten Vorstellungen über die Konstitution der Hippursäure beseitigt und dieselbe als Benzoylamidoessigsäure charakterisiert hatte. Einmal gewann der genannte Forscher Hippursäure durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glykokollzink, und aufserdem stellte er die Verbindung noch dar durch direktes Erhitzen von Glykokoll und Benzoësäure im geschlossenen Rohr auf 160°. Eine andere Synthese wurde im Jahre 1867 von Jazukowitsch[3]) veröffentlicht. Dieser erhielt Hippursäure, jedoch nur in sehr geringen Mengen, durch 3—4stündiges Erhitzen von äquivalenten Mengen Benzamid und Monochloressigsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° — 160°.

Die Anwendung der Dessaignes'schen Synthese für analoge Verbindungen wurde 1857 durch Cahours[4]) bestätigt. Dieser gewann durch Einwirkung von Cumylchlorid und Anisylchlorid auf Glykokollsilber, sowie von Benzoylchlorid auf amidobenzoësaures Silber der Hippursäure analoge Verbindungen. Ferner gewann Kraut[5]) 1865 aus Acetylchlorid und Glykokollsilber die ebenfalls analoge Acetursäure. Im übrigen blieben die Versuche Dessaignes', was speziell die Synthese der Hippursäure betraf, welche der genannte Forscher

---

[1]) Ann. 250, 379.

[2]) Compt. rend. 37, 251. Ann. 87, 325. Jahresber. d. Chem. 1857, 367. Journ. pharm. [3] 32, 44.

[3]) Zeitschr. Chem. 1867, 466. Bull. soc. chim. 8, 361. Jahresber. d. Chem. 1867, 430.

[4]) Ann. 103, 90.

[5]) Ann. 133, 105.

nur mit sehr kleinen Mengen vorgenommen hatte, sehr lange Zeit ohne Berücksichtigung, bis 1882 Curtius[1]) durch seine Arbeit: „Über einige neue, der Hippursäure analog konstituierte synthetisch dargestellte Amidosäuren", die Versuche Dessaignes' wieder aufnahm. Curtius modifizierte Dessaignes' Versuche dahin, dafs er statt des Glykokollzinks das Glykokollsilber und als indifferentes Medium Benzol verwendete, wodurch es ihm gelang, die bei Dessaignes' Versuchen nachteilig wirkende hohe Temperatur von 120° bei Verwendung geschlossener Röhren auszuschliefsen. So interessant die Versuche und Resultate von Curtius auch waren, so liefs sich doch die Synthese wegen der nebenbei entstehenden der Hippursäure analog konstituierten Säuren mit 2 und 3 Atomen Stickstoff im Molekül für eine Darstellung von Homologen der Hippursäure mit nur einem Atom Stickstoff im Molekül nicht verwenden. Ebenso schien mir die 1884 von Curtius[2]) angegebene Synthese der Hippursäure, durch Eintragen von trockenem Glykokoll in überschüssiges erhitztes Benzoësäureanhydrid, nicht so gute Resultate zu liefern, wie die im Jahre 1885 von Baum[3]) aufgefundene Synthese, welche auf der Einwirkung von Säurechlorid auf eine Lösung von Amidosäure in Natronlauge beruht.

Schon bei der Darstellung der Tolursäuren,[4]) welche ich früher im chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Hannover ausführte, hatte ich Gelegenheit, die Baum'sche Synthese auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen. Die hierbei erzielten Resultate veranlafsten mich, mittels der genannten Synthese von der Mesitylensäure ausgehend einige Homologe der Hippursäure sowie derselben analog konstituierte Verbindungen mit nur einem Atom Stickstoff im Molekül darzustellen. Um diese Säuren zu erhalten, liefs ich Mesitylenylchlorid auf eine Lösung von Glykokoll, Sarkosin, Alanin und Asparaginsäure sowie von ortho-, meta- und para-Amidobenzoësäure in Natronlauge einwirken.

Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargelegt.

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 26, 168.
[2]) Berlin. Ber. 17, 1662.
[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, 466.
[4]) Ann. 250, 378.

Mesitylenylsäurechlorid. Mesitylenylchlorid.

$(CH_3)_2 : C_6H_3 . COCl.$

Die Mesitylensäure, welche zur Gewinnung des für die folgenden Versuche erforderlichen Mesitylensäurechlorids nötig war, wurde nach der Angabe von Fittig[1]) durch Oxydation von Mesitylen mittels verdünnter Salpetersäure erhalten.

Um die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Mesitylensäure eintretende stürmische Reaktion und die schon beim Erwärmen entstehende Zersetzung des gebildeten Mesitylenylchlorids zu vermeiden, wurde folgender Weg eingeschlagen.

8 g trockene Mesitylensäure wurden mit der gleichen Menge Phosphoroxychlorid vermengt und allmählich 7,5 g Phosphorpentachlorid eingetragen, wobei einer zu heftigen Reaktion durch Abkühlung vorgebeugt wurde. Die so erhaltene bereits gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde während 15 — 20 Stunden sich selbst überlassen und sodann im Soolbade ganz allmählich auf 108 — 110° C. 1 — 2 Stunden lang am Rückflufskühler erhitzt, bis alles Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen war. Bei der darauf folgenden fraktionierten Destillation wurde, nachdem die letzten Tropfen Phosphoroxychlorid noch bei 120° übergegangen waren, die Temperatur rasch gesteigert. Die Destillation des Säurechlorids begann bei 220°, worauf die Temperatur rasch auf 228° stieg. Die zwischen 228° und 230° übergehende Hauptmenge zeigte ein spez. Gew. von 1,1533 bei 17° C. Es gelang auf die angegebene Weise aus 8 g Mesitylensäure nahezu 7,5 g Mesitylenylchlorid = 82 % Ausbeute zu gewinnen.

Das Mesitylensäurechlorid bildet eine farblose, stechend riechende und an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche, wenn nicht vollständig rein, sich beim längeren Aufbewahren selbst im zugeschmolzenen Rohr allmählich grün färbt. Durch kaltes Wasser, ja selbst durch verdünnte Alkalien wird das Mesitylensäurechlorid erst beim mehr oder minder anhaltenden Schütteln zersetzt.

Die so aus reinem Chlorid gewonnene Mesitylensäure zeigte genau den Schmelzpunkt von 166° C.

---

[1]) Ann. 141, 144.

Mesitylenyl-Amidoessigsäure (Mesitylursäure).

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . COOH.$$

Nach vielen eingehenden Versuchen hatte sich das Resultat ergeben, dafs zur Darstellung der substituierten Amidosäuren der tropfenweise Zusatz von Mesitylenylchlorid zu einer Lösung von Amidosäure in möglichst konzentrierter Natronlauge unter kräftigem anhaltendem Schütteln die beste Ausbeute an substituierter Amidosäure liefere. Die Ausbeuten an den genannten Säuren schwankten bei den einzelnen Versuchen auf Mesitylenylchlorid berechnet zwischen 79 % und 94 %, Baum erhielt, als er mittels seiner Synthese die Hippursäure darstellte, nur etwas über 30 % Ausbeute auf Glykokoll berechnet bei Anwendung eines Überschusses an Benzoylchlorid. Durch die bei den vielen Versuchen gemachten Beobachtungen bin ich zu dem Schlufs gelangt, dafs eine möglichst grofse Konzentration der verwendeten Natronlauge einen wesentlichen Faktor für die Höhe der Ausbeute bildet, und dafs ein Überschufs an Säurechlorid nicht erforderlich ist.

Behufs Gewinnung der Mesitylenyl-Amidoessigsäure sowie der Homologen und analog konstituierten Verbindungen habe ich durchweg mit nur geringen Abweichungen dasselbe Verfahren angewandt, deren Einzelheiten im folgenden wiedergegeben werden.

Der Prozess verläuft nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . COCl + H_2N . CH_2 . COOH + 2\,NaOH$$
$$= (CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . COONa + NaCl + 2H_2O.$$

1,5 g Glykokoll wurden in 2—3 cbcm einer 40 % NaOH enthaltenden Natronlauge gelöst, und allmählich unter fortwährendem Schütteln 3,3 g Mesitylensäurechlorid eingetröpfelt. Nachdem inzwischen und zuletzt noch der Rest der Natronlauge — zusammen c. 4,5 cbcm = c. 1,8 g NaOH, berechnet = 1,6 g — hinzugefügt war, wurde so lange geschüttelt, bis der stechende Geruch nach Mesitylenylchlorid nicht mehr bemerkt werden konnte. Sobald die hierbei auftretende Erwärmung zu hoch stieg, wurde dieselbe durch Abkühlung gegemäfsigt. Die so gewonnene vollkommen klare Lösung hatte sich schwach grün gefärbft, doch war keine Spur von Harzbildung zu bemerken. Der durch Versetzen der Lösung mit

Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion erzeugte weifse flockige Niederschlag wurde abgesogen und bis zum Verschwinden der salzsauren Reaktion mit kaltem Wasser abgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden mehrere Male mit Äther extrahiert, und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand mit dem Niederschlage vereinigt.

Um die bei der nicht vollständig quantitativ verlaufenden Reaktion wiedergebildete Mesitylensäure zu entfernen, wurde der bei 110°—115° getrocknete Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff, worin die Mesitylensäure leicht löslich ist, so lange ausgewaschen, bis nichts mehr in Lösung ging. Die nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs verbleibende Mesitylensäure war bei diesem wie den folgenden Versuchen stets nur sehr gering und stickstofffrei; ihr Schmelzpunkt schwankte zwischen 162° und 165°.

Die Menge des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Anteils betrug nach dem Verdunsten des letzteren nahezu 4 g (berechnet = 4,05 g). Dieselben wurden fein verrieben und durch anhaltendes Kochen in 250—300 cbcm Wasser in Lösung gebracht. Nachdem die Lösung filtriert war, schieden sich aus derselben perlmutterglänzende sehr dünne Täfelchen aus, welche in der Flüssigkeit verteilt waren und so ein ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen zeigten. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abfiltriert; das Filtrat lieferte beim Einengen noch eine geringe, aber ebenfalls reine Krystallisation. Die so gewonnenen Portionen der Mesitylenyl-Amidoessigsäure waren vollkommen rein; sie zeigten in beiden Fällen denselben Schmelzpunkt von 172,3°, welcher sich beim nochmaligen Umkrystallisieren der Hauptportion nicht mehr veränderte. Die Menge der so gewonnenen reinen Mesitylenyl-Amidoessigsäure belief sich auf 3,8 g (berechnet 4,05 g) = 94 % Ausbeute auf Mesitylensäurechlorid berechnet.

Die Thatsache, dafs der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Teil des Reaktionsproduktes nach einmaligem Umkrystallisieren in nahezu quantitativer Ausbeute reine Mesitylenyl-Amidoessigsäure lieferte, sowie die vollkommen stickstofffreie durch Schwefelkohlenstoff extrahierte Mesitylensäure berechtigen zu dem Schlusse, dafs sich bei der angewandten Synthese nur substituierte Amidosäuren mit einem Atom Stickstoff im Molekül bilden, und dafs Verbindungen mit 2 und 3 Atomen

Stickstoff im Molekül, wie sie Curtius[1]) aus Benzoylchlorid und Glykokollsilber erhalten hatte, in diesem Falle nicht entstehen.

Die Mesitylenyl-Amidoessigsäure krystallisiert wasserfrei und löst sich in ca. 45 Teilen siedenden Wassers, aber erst in mehr als 2000 Teilen Wasser von 17°; sie löst sich in Alkohol und Äther, ist aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Selbst durch anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung wird die mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure nicht zersetzt. Wohl aber wird die Mesitylenyl-Amidoessigsäure, wie auch alle weiterhin beschriebenen substituierten Amidosäuren, beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge in mesitylensaures und amidoessigsaures Salz zerlegt. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht die aus Wasser krystallisierte Säure aus oblongen äufserst dünnen Täfelchen, deren Ecken gerade abgestumpft sind.

Analyse:

0,1716 g der bei 110° — 120° getrockneten Säure lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd: 0,3992 g CO_2 entsprechend 0,1089 g C und 0,1026 g H_2O entsprechend 0,0114 g H; 0,3114 g derselben Substanz gaben: 0,0257 g NH_3 = 0,02119 g N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{11}	= 132 =	63,77 %	63,46 %
H_{13}	= 13 =	6,28 „	6,45 „
N	= 14 =	6,76 „	6,81 „
O_3	= 48 =	23,19 „	23,28 „ (Rest)
$C_{11}H_{13}NO_3$	= 207 =	100,00 %	100,00 %

Unter Zugrundelegung der Analogie zwischen Benzoësäure und Mesitylensäure ergiebt sich aus obigen Zahlen die Formel für die Mesitylenyl-Amidoessigsäure als:

$$HN\begin{cases} CO\,.\,C_6H_2\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_2\,.\,COOH \end{cases} \quad \text{wo } CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 5.$$

Mesitylenyl-Amidoessigsaures Barium.

$$[(CH_3)_2 : C_6H_3\,.\,CO\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,CO]_2O_2Ba + 2H_2O.$$

Die Mesitylenyl-Amidoessigsäure ist wie die Hippursäure eine starke Säure; der basische Charakter des Glykokolls ist verschwunden; ein Platindoppelsalz existiert nicht.

[1]) Journ. f. pr. Chemie [2] 26, 168.

Beim Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat entsteht das Bariumsalz, welches sich nach dem Filtrieren beim Erkalten in langen platten an einer Seite zugeschärften Nädelchen ausscheidet. Die Krystalle sind häufig zu von einem Punkte ausgehenden Büscheln vereinigt; sie sind leicht löslich in siedendem, aber auch löslich in kaltem Wasser; die Lösung reagiert neutral.

Analyse:

0,3980 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0240 g H_2O und lieferten 0,1584 g $BaSO_4$ = 0,09314 g Ba.

Für $[(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . CO]_2O_2Ba + 2H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 23,42 %	23,40 %
H_2O = 6,15 „	6,03 „

Mesitylenyl-Amidoessigsaures Silber.

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . COOAg + H_2O.$$

Nach dem Aufkochen der Mesitylenyl-Amidoessigsäure mit aufgeschwämmtem Silberoxyd scheidet sich das Silbersalz beim Erkalten in haarfeinen, leicht verfilzten Nadeln aus. Dieselben schiefsen meistens in Büscheln an, sie sind in siedendem Wasser ziemlich (ca. 1 : 100), in kaltem dagegen nur sehr wenig löslich; die Lösung reagirt neutral. Die Mesitylenyl-Amidoessigsäure wird durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd nicht zerlegt. Das mesitylenyl-amidoessigsaure Silber entsteht auch durch Versetzen einer heifs gesättigten Lösung von Mesitylenyl-Amidoessigsäure mit Silbernitrat.

Analyse:

0,3152 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 116° 0,0170 g H_2O und lieferten 0,1362 g AgCl = 0,10256 g Ag.

Für $(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . COOAg + H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 32,53 %	32,63 %
H_2O = 5,42 „	5,39 „

Mesitylenyl-Amidoessigsäuremethylester.

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . COOCH_3.$$

In eine auf 35°—40° erwärmte Lösung der Mesitylenyl-Amidoessigsäure in Methylalkohol wurde bis zur Sättigung

trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der nach dem Verdunsten des Methylalkohols verbleibende Rückstand wurde mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und in viel kochendem Wasser gelöst. Aus dem Filtrat, welches beim Erkalten eine milchige Trübung zeigte, krystallisierten beim längeren Stehen bis 1 cm lange, meistens an beiden Seiten zugeschärfte, dünne Prismen aus, welche dem von Conrad[1]) dargestellten Hippursäuremethylester äufserlich vollkommen ähnlich waren. Die Ausbeute betrug 55 % der berechneten. Der Ester ist in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, und er wird daher aus seiner alkoholischen Lösung durch kaltes Wasser gefällt. Die geruchlosen Prismen schmelzen bei 81°, bei 200° färben dieselben sich gelb und sieden unter starker Braunfärbung bei 264° bis 267° (Hippursäuremethylester schmilzt nach Conrad bei 80,5°).

Aufgeschwämmtes Silberoxyd war in der Kälte ohne Einwirkung auf den Ester. Beim Erwärmen aber und besonders beim Kochen wurde der Ester verseift, indem sich das oben bereits beschriebene Silbersalz der Mesitylenyl-Amidoessigsäure bildete. Eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat veränderte den Ester selbst beim Kochen nicht; es wäre denkbar gewesen, dafs sich eine salzartige Verbindung:

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NAg . CH_2 . COOCH_3$$

gebildet hätte, dieselbe liefs sich aber nicht nachweisen.

Ich werde später bei der Konstitution der Amidocarbonsäuren und deren Silbersalze auf diese Versuche wieder zurückkommen (siehe S. 17).

Analyse:

0,3002 g des über Schwefelsäure getrockneten Esters gaben 0,0230 g NH_3 = 0,01893 g N = 6,31 % N.

Berechnet für

$C_{12}H_{15}NO_3 = (CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . COOCH_3$ = 6,33 % N.

Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure.

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . N(CH_3) . CH_2 . COOH.$$

Die Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure wurde nach dem bei der Mesitylenyl-Amidoessigsäure eingehender beschriebenen Verfahren aus Mesitylensäurechlorid und einer alkalischen

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 15, 247.

Sarkosinlösung dargestellt. Die Reaktion verlief sehr glatt. Nachdem alles Mesitylenylchlorid eingetragen war, entstand infolge der Ausscheidung des gebildeten Natriumsalzes ein dicker Brei, welcher sich aber in wenig Wasser auflöste. Die Lösung enthielt sehr geringe Mengen brauner, harzartiger Flocken, welche durch Filtration beseitigt wurden. Bemerkt mag noch werden, dafs beim Ansäuern mit Salzsäure ein dickflüssiger weifser Brei entstand, welcher jedoch schon nach einigen Stunden erhärtete. Der nach dem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff verbleibende Rückstand wurde durch kochendes Wasser in Lösung gebracht. Beim Abkühlen des Filtrats entstand eine milchige Trübung, aus welcher sich beim Reiben oder längeren Stehen kleine Krystalle abschieden. Die auf Mesitylenylchlorid berechnete Ausbeute betrug 80 %.

Die Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure ist in Wasser etwas leichter löslich wie die entsprechende Glykokollverbindung; sie ist ferner löslich in Alkohol und Äther, aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Unter dem Mikroskop betrachtet, haben die Krystalle ein dem Salmiak sehr ähnliches Aussehen. Die mit Wasserdampf nicht flüchtige Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Der Schmelzpunkt der wasserfrei krystallisierenden reinen Säure liegt bei 156°.

Analyse:

0,1416 g der bei 115° getrockneten Säure lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,3380 g CO_2 entsprechend 0,0922 g C und 0,0907 g H_2O entsprechend 0,0101 g H; 0,3171 g derselben Substanz gaben 0,0249 g NH_3 = 0,02049 g N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{12}	= 144 =	65,16 %	65,08 %
H_{15}	= 15 =	6,79 „	7,12 „
N	= 14 =	6,33 „	6,46 „
O_3	= 48 =	21,72 „	21,34 „ (Rest)
$C_{12}H_{15}NO_3$	= 221 =	100,00 %	100,00 %

Obige Zahlen sowie die Analogie des Sarkosins zum Glykokoll führen zu folgender Formel:

$$H_3C.N\begin{cases}CO.C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\CH_2.COOH\end{cases} \text{ wo } CO:CH_3:CH_3 = 1:3:5.$$

Mesitylenyl-Methylamidoessigsaures Silber.

$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . N(CH_3) . CH_2 . COOAg + 2H_2O$.

Durch Kochen der Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure mit aufgeschwämmtem Silberoxyd wurde eine Lösung erhalten, aus der sich beim Erkalten kleine, leicht verfilzte, farblose Nädelchen abschieden. Dieselben sind dem mesitylenyl-amidoessigsauren Silber äufserlich sehr ähnlich, und ebenso wie dieses in siedendem Wasser ziemlich (c. 1 : 100), in kaltem dagegen nur schwer löslich. Die Lösung reagiert neutral.

Man erhält dasselbe Silbersalz ebenso wie das der Mesitylenyl-Amidoessigsäure auch durch Versetzen der heifsen wässerigen Lösung der Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure mit Silbernitrat.

Analyse:

0,3100 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 90° — über 90° schmelzen die Krystalle — 0,0308 g H_2O und lieferten 0,1216 g AgCl = 0,09156 g Ag.

Für $(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . N(CH_3) . CH_2 . COOAg + 2H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 29,67 %	29,62 %
H_2O = 9,89 „	9,94 „

Zur Konstitution der Mesitylenyl-Amidocarbonsäuren und deren Silbersalze.

Wie schon aus den empirischen Formeln des Mesitylenyl-Amidoessigsäuremethylesters und der Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure ersichtlich ist, sind die genannten Verbindungen isomer. Dafs hier nur eine Isomerie und keine Identität vorliegt, war der Zweck der Darstellung des Mesitylenyl-Amidoessigsäuremethylesters. Die bei beiden Verbindungen angeführten Eigenschaften, als besonders die verschiedene Krystallform und der um 75° differierende Schmelzpunkt, beweisen wohl am deutlichsten, dafs man es hier nur mit einer Isomerie zu thun hat, welche Thatsache durch folgende Auseinandersetzung noch deutlicher hervortritt.

Für das mesitylenyl-amidoessigsaure Silber lassen sich drei verschiedene Formeln aufstellen:

1. $(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . COOAg$

unter Zugrundelegung der Thatsache, dafs das Silber das Hydroxylwasserstoffatom vertritt.

2. $(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NAg . CH_2 . COOH$

mit Berücksichtigung der Vermutung, dafs im Glykokoll und deren Substitutionsprodukten der Amid- bezw. der Imidwasserstoff sich durch Silber ersetzen lasse.

3. Könnte man, nach Analogie der für das Betaïn angenommenen ringförmig geschlossenen Formel:

$$(CH_3)_3 \dot{N} . CH_2$$
$$\dot{O} . CO$$

mit dem fünfwertigen Stickstoff, noch die folgende Formel aufstellen:

3.
$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . \overset{H \quad Ag}{\diagdown\diagup} \dot{N} . CH_2$$
$$\dot{O} . CO$$

Für das mesitylenyl-methylamidoessigsaure Silber würden sich unter der Berücksichtigung der gleichen Gesichtspunkte nur folgende beiden Formeln aufstellen lassen:

1.
$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . \overset{CH_3}{\dot{N}} . CH_2 . COOAg$$

2.
$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . \overset{CH_3 \quad Ag}{\diagdown\diagup} \dot{N} . CH_2$$
$$\dot{O} . CO$$

Eine Formel nach dem obigen Schema No. 2 ist in diesem Falle nicht möglich, da der Imidwasserstoff schon durch CH_3 ersetzt ist, welche Annahme bei der Bildungsweise der Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure aus Sarkosin einerseits und den Eigenschaften sowie der Entstehungsweise des Sarkosins andererseits nicht anzufechten ist.

Dafs die ringförmig geschlossenen Formeln mit dem fünfwertigen Stickstoff in beiden Fällen weder für die Silbersalze, noch für die Säuren selbst die richtigen sind, ergiebt sich aus der bereits erwähnten Thatsache, dafs der Mesitylenyl-Amidoessigsäuremethylester mit der Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure nur isomer und nicht identisch ist. Nur im letzteren Falle müfste man für beide Verbindungen folgende Formel annehmen:

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . \overset{CH_3 \quad H}{\diagdown\diagup} \dot{N} . CH_2$$
$$\dot{O} . CO$$

Für das mesitylenyl-methylamidoessigsaure Silber bleibt also nur noch die eine Formel:

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}} . CH_2 . COOAg$$

über, während für das mesitylenyl-amidoessigsaure Silber noch die beiden Formeln:

1. $(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH_2 . COOAg$ und
2. $(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NAg . CH_2 . COOH$

zur Verfügung stehen.

Wenn schon der saure Charakter der Carboxylgruppe es nicht annehmbar macht, dafs das Imidwasserstoffatom durch Silber ersetzt ist, so wird die zweite Formel des mesitylenyl-amidoessgisauren Silbers noch mehr in Frage gestellt durch die Thatsache, dafs der aus Mesitylenyl-Amidoessigsäure, Methylalkohol und Salzsäure erzeugte Ester beim Kochen mit aufgeschwämmtem Silberoxyd verseift wird und mesitylenyl-amidoessigsaures Silber liefert.[1]) Sollte in demselben aber das Imidwasserstoffatom durch Silber vertreten sein, so müfste man doch, falls nicht eine Umlagerung stattfände, annehmen, dafs die CH_3-Gruppe, welche durch das Silber von seinem Platze verdrängt war, auch an Stelle des Imidwasserstoffatoms gesessen habe. Diese Annahme würde aber wiederum zu einer Identität des Mesitylenyl-Amidoessigsäuremethylesters mit der Mesitylenyl-Methylamidoessigsäure führen.

Ich glaube daher aus dem zuletzt angeführten, sowie ganz besonders aus der grofsen Analogie zwischen Sarkosin und Glykokoll, welche ihrerseits auf eine analoge Konstitution des mesitylenyl-methylamidoessigsauren- und mesitylenyl-amidoessigsauren Silbers hinweist, den Schlufs ziehen zu müssen, dafs in den genannten Silbersalzen das Silber an Stelle des Hydroxylwasserstoffatoms getreten ist.

Mesitylenyl-α-Amidopropionsäure.

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH(CH_3) . COOH.$$

Die Darstellung dieser Verbindung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie die der Mesitylenyl-Amidoessigsäure, nur dafs hier statt des Glykokolls Alanin angewandt wurde. Es mufste in diesem Falle wiederum, um eine Ausscheidung

[1]) Siehe S. 13.

des gebildeten mesitylenyl-α-amidopropionsauren Natriums zu vermeiden, etwas mehr Wasser zur Lösung des Alanins angewandt werden. Das Mesitylensäurechlorid war vollständig klar in Lösung gegangen, ohne auch nur die geringste Harzbildung zu erzeugen. Beim Ansäuren dieser Lösung entstand ein zähflüssiger grauer Brei, welcher nach wenigen Stunden fest wurde. Die weitere Verarbeitung geschah in der bereits bei der Mesitylenyl-Amidoessigsäure angegebenen Weise. Beim Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung entsteht zunächst eine milchige Trübung, welche sich unter dem Mikroskop, als aus vielen kleinen Öltröpfchen bestehend, erweist. Beim längeren Stehen verschwinden die Öltropfen, und die Säure scheidet sich in kurzen, dicken, beiderseits zugespitzten und häufig sternförmig gruppierten Nädelchen ab. — Ausbeute 84 % auf Mesitylenylchlorid berechnet. — Einer Betrachtung unter dem Mikroskop gemäfs, scheinen die Krystalle dem monosymmetrischen Systeme anzugehören.

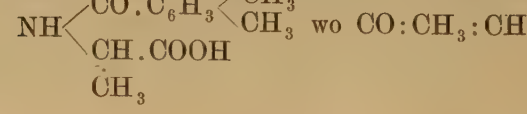
Die Mesitylenyl-α-Amidopropionsäure, welche mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Sie ist in heifsem Wasser etwas weniger löslich (c. 1 : 100) als die Mesitylenyl-Amidoessigsäure, in kaltem Wasser ist die Säure schwer löslich. Sie löst sich in Alkohol und Äther, ist aber in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die reine Säure krystallisiert wasserfrei; ihr Schmelzpunkt liegt bei 183°,6.

Analyse:

0,1490 g der bei 120° getrockneten Säure lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd: 0,3550 g CO_2 entsprechend 0,09681 g C und 0,0940 g H_2O entsprechend 0,01044 g H; 0,3360 g derselben Substanz gaben 0,0261 g NH_3 = 0,02151 g N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{12}	= 144 =	65,16 %	64,97 %
H_{15}	= 15 =	6,79 „	7,03 „
N	= 14 =	6,33 „	6,40 „
O_3	= 48 =	21,72 „	21,60 „ (Rest)
$C_{12}H_{15}NO_3$	= 221 =	100,00 %	100,00 %.

Aus obigen Zahlen unter Berücksichtigung der zwischen Alanin und Glykokoll bestehenden Analogie ergiebt sich für die Mesitylenyl-α-Amidopropionsäure folgende Formel:



wo $CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 5$.

Mesitylenyl-α-amidopropionsaures Silber.

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH(CH_3) . COOAg + 2H_2O.$$

Durch Kochen der Mesitylenyl-α-Amidopropionsäure mit aufgeschwämmtem Silberoxyd entsteht das entsprechende Silbersalz, welches sich beim Erkalten in dünnen Säulchen ausscheidet. In siedendem Wasser ist es ziemlich löslich (c. 1 : 100), kalt aber etwas leichter löslich, als die entsprechenden Silbersalze der Glykokoll- und Sarkosinverbindung. Am Licht, oder noch leichter durch längeres Sieden der wässerigen Lösung, färbt sich das Salz rötlich; es ist stärker lichtempfindlich als die Silbersalze der oben erwähnten Verbindungen. Die Lösung des Salzes reagiert neutral.

Analyse:

0,2980 g des lufttrockenen Salzes verloren nach 2—3stündigem Erhitzen auf 111° 0,0326 g H_2O und lieferten 0,1162 g AgCl = 0,08750 g Ag.

Für $(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . CH(CH_3) . COOAg + 2H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 29,67 %	29,45 %
H_2O = 9,89 „	10,94 „

Der um 1 % zu hoch gefundene Wassergehalt rührt von einem plötzlichen Steigen der Temperatur beim Trocknen her, wodurch ein Schmelzen und somit eine teilweise Zersetzung des Silbersalzes hervorgerufen war.

Mesitylenyl-Amidobernsteinsäure.

$$(CH_3)_2 : C_6H_3 . CO . NH . \underset{\displaystyle CH_2 . CO . OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} . CO . OH.$$

Die Verbindung wurde in der schon mehrfach erwähnten Weise durch Einwirkung von Mesitylenylchlorid auf eine Lösung von Asparaginsäure in Natronlauge dargestellt. Sie unterscheidet sich von den vorher beschriebenen substituierten Amidosäuren besonders durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser. Die Säure ist namentlich in siedendem Wasser leicht löslich.

Die bei 174° — 175° schmelzende reine Verbindung krystallisiert wasserfrei in kleinen Säulen, welche, einer Betrachtung unter dem Mikroskop zufolge, dem monosymmetrischen Systeme anzugehören scheinen.

Analyse:

0,2790 g der bei 115° getrockneten Säure gaben:
0,0177 g NH_3 = 0,0146 g N = 5,22 % N.
Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_5$ = 5,28 % N.

Da die Bildungsweise der Mesitylenyl-Amidobernsteinsäure derjenigen der bereits beschriebenen substituierten Amidosäuren analog ist, so ergiebt sich für dieselbe die Formel:

$$HN\begin{cases}CO.C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\CH.COOH\\CH_2.COOH\end{cases} \quad \text{wo } CO:CH_3:CH_3 = 1:3:5.$$

Mesitylenyl-ortho-Amidobenzoësäure.

$$(CH_3)_2:C_6H_3.CO.NH.C_6H_4.COOH.$$

Es schien ein gewisses Interesse zu haben, zu prüfen, ob die Reaktion bei der Einwirkung von Mesitylenylchlorid auf die Amidocarbonsäuren der aromatischen Reihe ebenso glatt verläuft wie bei den entsprechenden Verbindungen der fetten Reihe.

Wie aus den im folgenden zusammengestellten Resultaten hervorgeht, entstehen aus Mesitylenylchlorid und den drei Amidobenzoësäuren drei isomere Mesitylenyl-Amidobenzoësäuren, deren Bildungsweise derjenigen der früher beschriebenen substituierten Amidosäuren vollständig analog ist.

Die Darstellungsweise der Mesitylenyl-ortho-Amidobenzoësäure unterscheidet sich von der der vorher beschriebenen substituierten Amidosäuren dadurch, dafs das bei der Reaktion entstehende Natriumsalz ziemlich schwer löslich ist. Es mufste daher, als noch nicht die Hälfte des berechneten Mesitylenylchlorids eingetragen war, die 20fache Menge Wasser hinzugefügt werden, um das ausgeschiedene Salz wieder in Lösung zu bringen. In dieser grofsen Verdünnung ist wohl das Sinken der auf Mesitylenylchlorid berechneten Ausbeute auf 79 % begründet.

Der durch Ansäuren der erhaltenen Lösung gewonnene, etwas breiige Niederschlag erhärtete nach sehr kurzer Zeit. Das nach vorherigem Pulverisieren durch Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der salzsauren Reaktion erhaltene Waschwasser wurde in diesem Falle wie bei der Para- und Meta-Verbindung (siehe unten S. 23 und 24) nicht mit Äther extrahiert, weil die ent-

stehenden substituierten Amidosäuren in kaltem Wasser fast unlöslich sind, und durch den Äther nur die etwa überschüssig angewandte Amidobenzoësäure in Lösung gehen würde. Die durch Schwefelkohlenstoff, worin die drei Mesitylenyl-Amidobenzoësäuren ebenfalls unlöslich sind, von der wiedergebildeten Mesitylensäure befreite Verbindung, war durch geringe Verunreinigungen schwach grünlich gefärbt.

Um die Mesitylenyl-ortho-Amidobenzoësäure im reinen Zustande zu erhalten, war der bisher eingeschlagene Weg, das Umkrystallisieren aus Wasser, nicht anwendbar, weil die genannte Säure in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich und in kaltem so gut wie unlöslich ist. Ebenso erwies sich dieselbe in Benzol und Petroläther als unlöslich.

Auch in Äther ist die Säure nur wenig löslich, und selbst vom absoluten Alkohol erfordert sie bei gewöhnlicher Temperatur c. 50 Teile zu ihrer Lösung. Behufs Reinigung der Säure wurde ihre alkoholische Lösung langsam unter stetem Rühren in die c. 10fache Wassermenge einfliefsen gelassen. Mit dem so erzeugten voluminösen, aus mikroskopisch kleinen, verfilzten Nädelchen bestehenden Niederschlage wurde der angegebene Prozefs so oft wiederholt, bis der grünliche Schimmer, welcher der Mesitylenyl-ortho-Amidobenzoësäure sehr energisch anhaftete, verschwunden war. Die reine Verbindung krystallisiert ohne Wasser und schmilzt konstant bei 213°—214°, wobei sich die Masse schwach gelblich färbt. Dicht unter ihrem Schmelzpunkt beginnt die Säure in seidenweichen Fäden zu sublimieren; die Darstellung der sublimierten Verbindung ist jedoch ohne erheblichen Verlust nicht ausführbar, da die Sublimation nur sehr langsam vor sich geht, und bei der hierzu erforderlichen Temperatur schon ein erheblicher Teil zersetzt wird.

Analyse:

0,1514 g der bei 120° getrockneten Säure lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd: 0,3960 g CO_2 entsprechend 0,1080 g C und 0,0743 g H_2O entsprechend 0,00826 g H; 0,3970 g derselben Substanz gaben 0,0250 g NH_3 = 0,02062 g N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{16}	= 192 =	71,37 %	71,33 %
H_{15}	= 15 =	5,58 „	5,48 „
N	= 14 =	5,20 „	5,19 „
O_3	= 48 =	17,85 „	18,00 „ (Rest)
$C_{16}H_{15}NO_3$	= 269 =	100,00 %	100,00 %

Aus obigen Zahlen sowie der den früher erwähnten substituierten Amidosäuren analogen Bildungsweise ergiebt sich für die Mesitylenyl-ortho-Amidobenzoësäure die Formel:

$$HN\begin{cases}CO.C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\C_6H_4.COOH\end{cases}$$ wo $CO:CH_3:CH_3 = 1:3:5$ und $NH:COOH = 1:2$.

Mesitylenyl-ortho-amidobenzoësaures Barium.

$$[(CH_3)_2:C_6H_3.CO.NH.C_6H_4.CO]_2O_2Ba + 6H_2O.$$

Da das Silbersalz nicht gut krystallisierte, wurde in diesem Falle das wenigstens etwas besser krystallisierende Bariumsalz dargestellt.

Dasselbe wurde durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat erhalten. Beim Erkalten des Filtrats entstand eine gallertartige Masse, aus der sich beim längeren Stehen zu Büschelchen gruppierte dünne Nädelchen abschieden. Dieselben lösen sich in c. 200 Teilen kochenden Wassers und sind in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich; die Lösung reagiert neutral.

Analyse:

0,3650 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,0494 g H_2O und lieferten 0,1080 g $BaSO_4$ = 0,06350 g Ba.

Für $[(CH_3)_2:C_6H_3.CO.NH.C_6H_4.CO]_2.O_2Ba + 6H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 17,54 %	17,40 %
H_2O = 13,83 „	13,53 „

Mesitylenyl-para-Amidobenzoësäure.

$$(CH_3)_2:C_6H_3.CO.NH.C_6H_4.COOH.$$

Die Bildung dieser Verbindung vollzog sich ganz in derselben Weise wie die der entsprechenden ortho-Säure. Es mufste ebenfalls, um eine Ausscheidung des gebildeten Natriumsalzes zu vermeiden, stark verdünnt werden, wodurch die Ausbeute an Mesitylenyl-para-Amidobenzoësäure auf Mesitylensäurechlorid berechnet, wiederum auf 80 % erniedrigt wurde. Die Reinigung der gewonnenen, mit einem schwachen rötlichen Schein behafteten Säure wurde in der bei der Mesitylenyl-ortho-Amidobenzoësäure näher beschriebenen Weise ausgeführt.

Die so in mikroskopisch kleinen verfilzten Nädelchen gewonnene Säure krystallisiert ohne Wasser, doch hält die lufttrockene Substanz kleine Mengen mechanisch beigemengten Wassers sehr energisch fest.

Die Mesitylenyl-para-Amidobenzoësäure ist wie die entsprechende ortho-Verbindung in heifsem Wasser sehr schwer löslich und in kaltem Wasser, sowie in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther unlöslich. Ihre Löslichkeit in Äther ist nur gering. In absolutem Alkohol ist sie etwas leichter löslich (c. 1 : 40) wie die ortho-Säure. Sie schmilzt bei 246,5° — 247° unter schwacher Gelbfärbung und beginnt bei dieser Temperatur, wenn auch nur in sehr geringer Menge, zu sublimieren.

Analyse:

0,1598 g der bei 130° getrockneten Säure lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd: 0,4178 g CO_2 entsprechend 0,11394 g C und 0,0797 g H_2O entsprechend 0,00886 g H; 0,3756 g derselben Substanz gaben 0,0238 g NH_3 = 0,01965 g N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{16}	= 192 =	71,37 %	71,30 %
H_{15}	= 15 =	5,58 „	5,54 „
N	= 14 =	5,20 „	5,23 „
O_3	= 48 =	17,85 „	17,93 „ (Rest)
$C_{16}H_{15}NO_3$	= 269 =	100,00 %	100,00 %

Aus obigen Zahlen und den schon mehrfach erwähnten Analogieschlüssen ergiebt sich für die Mesitylenyl-para-Amidobenzoësäure die Formel:

$$HN\begin{cases} CO.C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ C_6H_4.COOH \end{cases}$$ wo $CO:CH_3:CH_3 = 1:3:5$ und $NH:COOH = 1:4$.

Mesitylenyl-para-amidobenzoësaures Silber.

$$(CH_3)_2:C_6H_3.CO.NH.C_6H_4.COOAg + 2\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Beim Kochen der Mesitylenyl-para-Amidobenzoësäure mit Silberoxyd und viel Wasser bildet sich ein in kochendem Wasser nur schwierig lösliches (c. 1 : 750—800) Silbersalz, welches in kaltem Wasser noch schwerer löslich ist. Dasselbe krystallisiert in kleinen, farblosen, beiderseits zugespitzten, oder gerade abgeschnittenen, leicht verfilzten Nädelchen. Die Lösung derselben reagiert neutral. Am Licht, und besonders

beim anhaltenden Kochen der wässerigen Lösung, färbt sich das Salz leicht rot.

Analyse:

0,3248 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 116° 0,0338 g H_2O und lieferten 0,1108 g AgCl = 0,08343 g Ag.

Für $(CH_3)_2:C_6H_3.CO.NH.C_6H_4.COOAg + 2^1/_2H_2O$

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 25,65 %	25,76 %
H_2O = 10,67 „	10,41 „

Mesitylenyl-meta-Amidobenzoësäure.

$(CH_3)_2:C_6H_3.CO.NH.C_6H_4.COOH.$

Die Einwirkung des Mesitylenylchlorids auf die Lösung der berechneten Menge meta-Amidobenzoësäure in einer 40 % NaOH enthaltenden Natronlauge verlief vollständig glatt, eine Ausscheidung des gebildeten Natriumsalzes fand trotz der hohen Konzentration nicht statt. Beim Ansäuren der erhaltenen Lösung schied sich die Mesitylenyl-meta-Amidobenzoësäure gleich in fester Form ab. Sie war nach dem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff noch etwas rötlich gefärbt und wurde in derselben Weise wie die entsprechende Ortho- und Para-Verbindung durch Eingiefsen ihrer alkoholischen Lösung in die 10fache Menge Wasser gereinigt. Obgleich der Schmelzpunkt bei häufiger Wiederholung dieses Verfahrens bei 254° konstant geworden war, zeigte die aus mikroskopisch kleinen, sternförmig gruppierten Kryställchen bestehende Säure dennoch eine wenn auch nur geringe schwachrote Färbung. Um die Substanz vollständig rein zu erhalten, wurde dieselbe der Sublimation unterworfen. Die Säure sublimiert etwas über 200°, wobei sich allerdings eine Verkohlung eines kleinen Teiles der Substanz nicht vermeiden läfst, da der Prozefs mehrere Stunden Zeit erfordert.

Die sublimierte schneeweifse Mesitylenyl-meta-Amidobenzoësäure, welche ein sehr lockeres, aus dünnen seidenweichen Fäden bestehendes, zweigartiges Gefüge darstellt, schmilzt unter Gelbfärbung bei 254°. Die Säure ist wie ihre bereits beschriebenen Isomeren in siedendem Wasser sehr schwer und in kaltem fast unlöslich. In Äther ist sie etwas, in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol dagegen nicht löslich.

Analyse:

0,0907 g der bei 120° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd: 0,2354 g CO_2 entsprechend 0,0642 g C und 0,0468 g H_2O entsprechend 0,0052 g H; 0,3924 g derselben Substanz gaben 0,0249 g NH_3 = 0,02049 g N.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{16}	= 192 =	71,37 %	70,78 %
H_{15}	= 15 =	5,58 „	5,73 „
N	= 14 =	5,20 „	5,22 „
O_3	= 48 =	17,85 „	18,27 „ (Rest)
$C_{16}H_{15}NO_3$	= 269 =	100,00 %	100,00 %

Unter Zugrundelegung obiger Zahlen ergiebt sich aus der Analogie der Mesitylenyl-meta-Amidobenzoësäure zu ihren beiden Isomeren für dieselbe die Formel:

$$HN\begin{cases} CO.C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ C_6H_4.COOH \end{cases}$$

wo $CO:CH_3:CH_3 = 1:3:5$
und $NH:COOH = 1:3$.

In der vorliegenden Schrift habe ich dargelegt, dafs die Einwirkung des Mesitylenylchlorids auf eine Lösung von Amidocarbonsäuren der fetten sowie aromatischen Reihe in Natronlauge, bei einer möglichst grofsen Konzentration der letzteren, sehr glatt verläuft. Die Ausbeute an der entstehenden substituierten Amidosäure ist natürlich abhängig von der mehr oder minder grofsen Zersetzlichkeit des zur Verwendung gelangenden Säurechlorids durch Wasser, bezugsweise Natronlauge. Ein Hauptfaktor einer guten Ausbeute ist aufserdem, neben Vermeidung höherer Temperaturen, namentlich bedingt durch sehr kräftiges Schütteln, weil dadurch eine sehr feine Verteilung des Säurechlorids, und somit eine Beschleunigung der Reaktion hervorgerufen wird.

Es bilden sich bei der, zur Darstellung der beschriebenen substituierten Amidosäuren, angewandten Synthese nur solche Säuren, welche ein Atom Stickstoff im Molekül enthalten, und die der Hippursäure entweder homolog sind oder doch eine ihr analoge Konstitution besitzen. Ein Auftreten von Nebenprodukten mit 2 und 3 Atomen Stickstoff im Molekül, wie sie Curtius[1]) (siehe S. 17) bei der Einwirkung von

[1]) Journ. f. pr. Chem. [2] 26, 168.

Benzoylchlorid auf Glykokollsilber erhalten hatte, liefs sich in keinem Falle bemerken.

Zum Schlufs mag noch bemerkt werden, dafs eine Einwirkung von Mesitylenylchlorid auf eine Lösung von Taurin — Amidoäthylsulfonsäure $H_2N.CH_2.CH_2.SO_2OH$ — in Natronlauge vollkommen resultatlos verlief. Die dabei gebildete Verbindung war vollständig frei von Stickstoff und Schwefel, und erwies sich, ihrem Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften gemäfs, als Mesitylensäure. Es war also nicht gelungen, eine der Hippursäure und ihren Analogen entsprechende Schwefelverbindung darzustellen.

Vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Universität Rostock begonnen; vollendet habe ich dieselbe in demjenigen des Herrn Dr. Jul. Post, Professor an der Königlichen technischen Hochschule zu Hannover.

Zunächst gedenke ich an dieser Stelle des leider zu früh verstorbenen Herrn Professor Dr. O. Jacobsen, welcher mich bei dem ersten Teile der Arbeit mit seinem Rate unterstützte. Ferner gereicht es mir zur ganz besonderen Ehre, Herrn Professor Dr. Jul. Post für das gütige Wohlwollen und das rege Interesse, welches derselbe meiner Arbeit stets entgegengebracht hat, sowie Herrn Professor Dr. H. Ost zu Hannover für den in reichem Mafse gespendeten Rat meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Hannover, im Januar 1890.